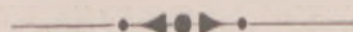
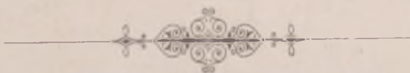
O ANHYDROZWIĄZKACH

NAPISAŁ

DR. STEFAN NIEMENTOWSKI.



Osobne odbicie z XVIII. Tomu Rozpraw i Sprawozdań Wydz. matem.-przyr. Akad. Umiej.



KRAKÓW.
DRUKARNIA UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO
pod zarządem A. M. Kosterkiewicza.
1888.



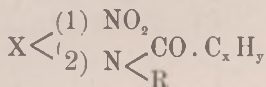
O anhydrozwiązkach.

Napisał

Dr. Stefan Niementowski.

W pracy p. t.: „O anhydrozwiązkach", którą w Maju roku zeszłego Akademii Umiejętności przedłożyłem [1]), opisałem szereg doświadczeń przedsięwziętych w celu wyjaśnienia budowy anhydrozasad. Doświadczenia te nie doprowadziły mię jednak do pożądanego celu i okazało się, że chcąc sposób występowania wody przy tworzeniu się anhydrozasad z pewnością poznać, należy jeszcze przeprowadzić nowy szereg doświadczeń podług następującego planu:

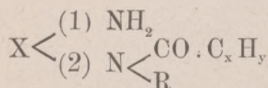
Gdyby się np. powiodło otrzymać o-nitroacetamidozwiązek, w którymby atom wodu acetylowanej amidogrupy podstawiony był rodniem alkoholowym R



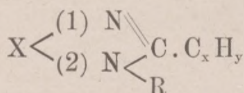
$$X<^{(1)\ NO_2}_{(2)\ N<^{CO\,.\,C_x\,H_y}_{R}}$$

[1]) Rozprawy i Sprawozd. Wydz. mat. przyr. Akadem. Umiej. XV. 250.

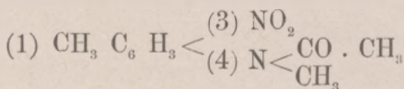
to ciało to musiałoby dać przy redukcyi albo o-amidozwiązek wzoru:

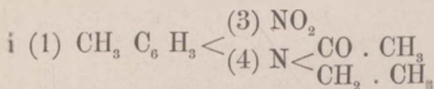


albo anhydrozasadę podstawioną rodniem alkoholowym R

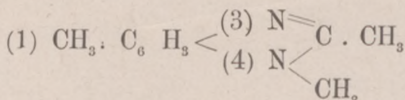


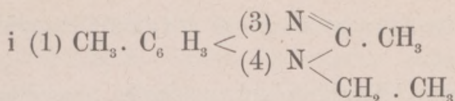
Jeśliby przy redukcyi powstała anhydrozasada, to już tem samem i jej budowa byłaby stanowczo poznaną. Zadanie to udało mi się rzeczywiście rozwiązać przy pomocy odkrytych niedawno przez Ludwika Gattermanna m-nitro-p-metyltoluidiny i m-nitro-p-etyltoluidiny. Ciała te działaniem bezwodnika kwasu octowego przeprowadziłem w acetylopochodne



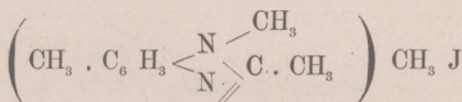


a z nich przy redukcyi otrzymałem z łatwością odpowiednie anhydrozasady, których budowa jest bezwątpienia następująca:





Wynika ztąd, że przy tworzeniu się anhydrozwiązków w niniejszym przypadku atom tlenu rodnia kwasowego z dwoma atomami wodu tej samej grupy amidowej jako woda występuje. Podług wszelkiego prawdopodobieństwa występuje woda w ten sam sposób przy redukcyi wszystkich innych o-nitracetaminów, a mianowicie też przy redukcyi m-nitro-p-acettoluidu. Przypuszczenia tego nie mogłem jednak dotychczas doświadczeniem poprzeć, nie powiodło mi się bowiem zamienić etenyldiamidotoluolu we wspomniany powyżej metyletenyldiamidotoluol. Przy działaniu jodku metylu na etenyldiamidotoluol powstaje jodmetylat metyletenyldiamidotoluolu

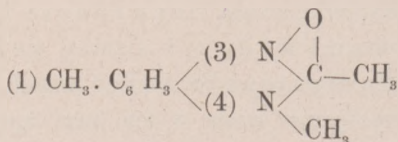


z którego jednak wolnego metyletenyldiamidotoluolu nie mogłem otrzymać. Porównanie zaś powyższego jodmetylatu z wytworem, któryby prawdopodobnie otrzymać można było działaniem jodku metylu na metyletenyldiamidotoluol, również było niemożliwem, gdyż z jednej strony własności jodmetylatu są za mało wybitne, by przy porównaniu za punkta oparcia służyć mogły, z drugiej znów strony ilości metyletenyldiamidotoluolu, które dotychczas w rękach miałem, nie wystarczyłyby do podobnej pracy.

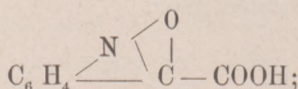
Przy redukcyi m-nitro-p-metylacettoluidu powstaje, obok metyletenyldiamidotoluolu, jeszcze drugie ciało, które przy bliższem zbadaniu okazało się pierwszym przedstawicielem nowej grupy związków. Ponieważ ciało to różni się od metyletenyldiamidotoluolu zawartością jednego atomu tlenu

w drobinie, przeto nazwałem je oxymetyletenyldiamidotoluolem.

Oxymetyletenyldiamidotoluol posiada prawdopodobnie budowę:



We względnem położeniu atomu tlenu do reszty drobiny niniejszego związku istnieje pewna analogija z opisanym przez A. Schillingera i S. Wleügela [1]) kwasem antroxanowym:



jednakowoż zarówno we własnościach fizycznych jak i chemicznych, obadwa te związki bardzo się między sobą różnią.

Uderzającem jest, że tworzenie się tego rodzaju oxyzwiązków przy redukcyi o-nitroacetaminów dotychczas przez nikogo nie było dostrzeżonem; zależy ono prawdopodobnie od jakichś ubocznych, trudnych do bliższego zbadania warunków. Wnosząc jednak z kilku przedwstępnych, pomyślnych doświadczeń, spodziewam się, że uda mi się otrzymać połączenia do tej grupy należące z samych anhydrozasad.

Wreszcie winienem tu jeszcze nadmienić, że już od dłuższego czasu zajęty jestem doświadczeniami, które mają

---

[1]) A. Schillinger und S. Wleügel: Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft. XVI, 2224.

rozstrzygnąć o tem, czy możliwe są tego rodzaju izomeryczne anhydrozwiązki, które się między sobą różnią rozmaitem położeniem atomu azotu i grupy imidowej (lub też jak n. p. w metyletenyldiamidotoluolu, podstawionej grupy imidowej) ze względu na inne w rdzeniu benzolowym zawarte rodnie. Praca moja w tym kierunku postępuje jednak bardzo powoli, głównie z powodu trudności, z jakiemi otrzymanie, w większych ilościach, potrzebnych do niej materyjałów (t. j. m-toluidiny) jest połączone. Otrzymany przy tych doświadczeniach m-formtoluid i niektóre jego pochodne są opisane przy końcu niniejszej rozprawy.

m-Nitro-p-metylacettoluid.



$$(1)\,CH_3\,.\,C_6\,H_3\,.\,(3)\,NO_2\,(4)\,N(CH_3)(CO\,.\,CH_3).$$

m-Nitro p-metyltoluidinę otrzymywałem podług przepisów L. Gattermanna [1]).

W jednej rurze zatopionej można ogrzewać odrazu 25 gr. m-nitro-p-toluidiny z odpowiedniemi ilościami jodku metylu i alkoholu metylowego, bez obawy pęknięcia rury. Gattermann podaje jako ilość maximalną 10 gr. Wydatek czystej m-nitro-p-metyltoluidiny nie przenosi prawie nigdy 50% ilości przez teoryję przewidzianej.

W celu zacetylowania gotuje się m-nitro-p-metyltoluidinę z trochę większą, niż obliczona, ilością bezwodnika kwasu octowego, kilka godzin przy podniesionej chłodnicy. Ponieważ z oleistego, brunatno zabarwionego wytworu nawet w ciągu kilku miesięcy nic się nie wykrystalizowuje, przeto poddaje go się, z obszernej tubulowanej retorty, de-

---

[1]) Ludwig Gattermann: Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. XVIII, 1482.

stylacyi. Przytem destylują się najpierw znaczne ilości kwasu octowego i niezmienionego bezwodnika octowego, — poczem temperatura bardzo szybko się podnosi i dopiero około 280° C. zaczyna ciecz gwałtownie wrzeć.

W odbieralniku skraplają się żółto-czerwone pary nitrometylacettoluidu i woda. Około 300° przechodzą najznaczniejsze ilości oleju. Zawartość retorty staje się przytem coraz bardziej gęstą i ciemniejszą, a wreszcie pozostaje tylko czarna smołowata masa, z której już więcej nitroacettoluidu przez dalsze ogrzewanie otrzymać nie można. Jeśli retortę aż do czerwonego żaru ogrzejemy, to przechodzą jeszcze bardzo małe ilości oleju, a smoła zmienia się w czarną wzdętą masę lśniącego węgla.

Przekropy zebrane od 250° C. mają barwę pomarańczowo-żółtą i dość silny zapach, przypominający zapach zasad chinolinowych. Przekropy te rozpuszczono w eterze chlorkiem wapniowym suszono, następnie eter w kąpieli wodnej odparowano, a pozostałość przy zmniejszonem ciśnieniu cztery razy przeparowano.

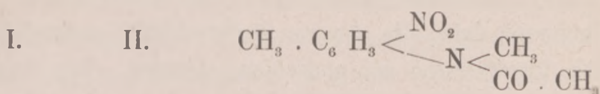
Przy ciśnieniu 270 mm. przechodzi główna część w 250—255° C. Przy pocieraniu laseczką szklaną ścian odbieralnika, krzepną destylaty w masę krystaliczną z małych płytek złożoną, które po trzechkrotnem przekrystalizowaniu z eteru około 64° C. topnieją.

Przy rozbiorach otrzymałem liczby, które oczekiwany skład procentowy związku w zupełności potwierdziły:

I. 0.2489 gr. substancyi dały, przy spaleniu z chromanem ołowiowym, 0,5270 gr. bezwodnika węglowego i 0,1417 gr. wody.

II. 0.1424 gr. substancyi dały, w temperaturze 5° C. i przy ciśnieniu barometrycznem 708 mm., — 16,8 cm. sz. wilgotnego azotu.

Znaleziono: Obliczone dla:



I. II. $CH_3 . C_6 H_3 < {NO_2 \atop N < {CH_3 \atop CO . CH_3}}$

	I.	II.	Obliczone
C	57,74%	—	57,69%
H	6,32 „	—	5,76 „
N	—	13,43%	13,46 „

m-Nitro-p-metylacettoluid rozpuszcza się bardzo łatwo we wszystkich częściej używanych, obojętnych organicznych odczynnikach. W zgęszczonych kwasach mineralnych, np. w zgęszcz. kwasie solnym, rozpuszcza on się bardzo łatwo, przyczem uwalnia się wiele ciepła; z rozczynów tych wydziela się niezmieniony m-nitro-p-metylacettoluid za dodaniem wody jako żółty olej.

Jego wyskokowy rozczyn daje z wyskokowym rozczynem kwasu pikrynowego żółty krystaliczny osad soli pikrynowej. Pikrynian ten, w przeciwieństwie do soli kwasów nieorganicznych, odznacza się swoją wielką stałością; tylko silne zasady, jak amonijak lub ługi alkaliczne, wydzielają zeń nitrometylacettoluid. Topnieje on z rozkładem około 210--212° C., — i tylko w minimalnych ilościach rozpuszcza się we wrzącym wyskoku i acetonie, nieco zaś łatwiej we wrzącym kwasie octowym.

Redukcyja m-nitro-p-metylacettoluidu.

Ponieważ otrzymanie zupełnie czystego m-nitro p-metylacettoluidu połączone jest z wielką stratą materyjału, przeto do redukcyi używałem zawsze oleju, otrzymywanego przy gotowaniu m-nitro-p-metyltoluidiny z bezwodnikiem kwasu octowego. Do oleju tego dodawałem w małych ilościach cynę i zgęszcz. kwas solny. Redukcyja rozpoczyna się sama przez się; towarzyszy jej silne uwalnianie się ciepła,

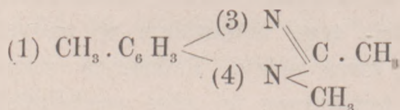
tak, że szczególniej przy redukcyi większych ilości nitrozwiązku, koniecznie potrzeba chłodzić naczynie zimną wodą. Ku końcowi działania zaczyna się wydzielać w większych ilościach krystaliczna sól podwójna cynowa. Bez względu na to rozpuszcza się wytwór działania w zimnej wodzie, odsącza od niezmienionej cyny, a z przesączów strąca się kwasem siarkowodowym cynę głównie jako żółty siarczek cynowy. Z podparowanych przesączów przy ostygnięciu krystalizuje się chlorowodan w krótkich igłach. Rozpuszcza go się w wodzie, przesącza, i nadmiarem ługu sodowego wydziela się zeń wolną zasadę w długich, prawie zupełnie białych igłach.

O wiele prędzej prowadzi do celu użycie, w miejsce kwasu siarkowodowego do rozłożenia soli podwójnej cynowej, ługu sodowego. Wodne rozczyny soli cynowej mięsza się w tym celu z bardzo znacznym nadmiarem ługu sodowego, poczem wydziela się wolna zasada w stanie równie czystym, jak przy użyciu kwasu siarkowodowego.

W jeden lub drugi sposób otrzymaną zasadę zbiera się na sączku i na porowatej porcelanie starannie suszy; — poczem, za pomocą ekstrakcyi wrzącym benzolem, rozdziela się ją na dwie części. Część trudniej w benzolu rozpuszczalna wydziela się zaraz przy ostygnięciu rozczynów benzolowych w postaci długich igieł. Z przesączów od tych igieł wydziela się, dopiero przy zupełnem niemal odparowaniu benzolu, masa krystaliczna zanieczyszczona jeszcze bardzo smolistemi ciałami.

Tą łatwiej w benzolu rozpuszczalną częścią jest:

Metyletenyldiamidotoluol.



Do rozbioru trzeba było ciało to oczyszczać przez przekrystalizowanie z małych ilości benzolu lub z eteru i przez dwukrotną sublimacyję. Przez sublimacyję można związek ten jeszcze najprędzej oczyścić; ma ona tylko tę złę stronę, że jest połączoną ze znaczną stratą materyjału.

Metyletenyldiamidotoluol spala się bardzo trudno. Wszystkie rozbiory wykonane w rurach napełnionych tlenkiem miedziowym dały dla węgla za niskie liczby procentowe; różnice dochodziły niekiedy do 5%. Dopiero przy użyciu rury napełnionej chromanem ołowiowym otrzymałem liczby odpowiadające teoryi.

I. 0.1963 gr. substancyi dały, przy spaleniu z chromanem ołowiowym, 0.5385 gr. bezwodnika węglowego i 0.1438 gr. wody.

II. 0.0890 gr. substancyi dały, przy temperaturze 16° C. i 710 mm. stanu barometrycznego, — 14 cm. sz. wilgotnego azotu.

	Znaleziono:		Oblicza się dla:
	I.	II.	$CH_3 . C_6H_3 <^{N}_{N} \geqslant C . CH_3$, $N < CH_3$
C	74,81%	—	75,00%
H	8,13 „	—	7,50 „
N	—	17,11	17,50 „

Metyletenyldiamidotoluol odznacza się tem, że sublimuje się z wielką łatwością. Pomiędzy dwoma szkiełkami zegarkowemi, w suszarce na 110° C. ogrzany, sublimuje się w sześcianach. W innych warunkach, np. w zlewce przykrytej bibułą, gdzie więc pary jego prędzej się oziębiają, sublimuje się w długich, wąskich blaszkach lub w igłach, które się czasami jak chorągiewki piór, około jednego głównego zdźbła, grupują.

Pary jego mają zapach ostry, kłujący, pobudzający do kaszlu i do kichania.

Punkt topienia substancyi sublimowanej leży przy 142° C.; lecz obniża się przez przekrystalizowywanie.

Metyletenyldiamidotoluol rozpuszcza się bardzo łatwo w wyskoku, chloroformie, benzolu i eterze; równie łatwo rozpuszcza się we wrzącej wodzie i w ligroinie.

Wodny jego rozczyn, zmięszany z chlorkiem żelazowym, zabarwia się przy ogrzaniu na czerwonawo.

W wyskokowym amonijaku rozpuszcza się z niebieskawą fluorescencyją.

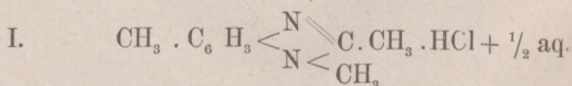
Przy kilkogodzinnem nawet ogrzewaniu, ze zgęszcz. kwasem solnym na 250° C. nie zmienia się.

Chlorowodan $C_{10}H_{12}N_2 . HCl + \frac{1}{2}$ aq. Otrzymany przez podparowanie rozczynu czystego metyletenyldiamidotoluolu w kwasie solnym. Krystalizuje się w grubych a dość krótkich igiełkach, zawierających pół drobiny wody krystalizacyi, która przy ogrzaniu na 100° C. uchodzi. We wodzie jest łatwo rozpuszczalny.

I. 0.3498 gr. substancyi osuszonej w eksykatorze straciły w 100° C. 0.0151 gr. wody.

II. 0.3347 gr. substancyi osuszonej w 100° C. dały 0,2423 gr. chlorku srebrowego.

Znaleziono: Obliczone dla:

I. 

$CH_3 . C_6H_3 <^{N}_{N<} \searrow C . CH_3 . HCl + \frac{1}{2}$ aq.
CH_3

Wody: . 4,31% 4,37%

II. Obliczone dla soli wody niezawierającej

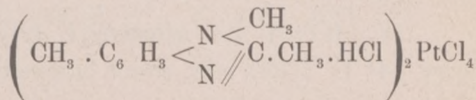
Chloru: . 17,86% 18,06%

Sól podwójna platynowa $(C_{10}H_{12}N_2 . HCl)_2 PtCl_4$. Jeśli do ciepłego rozczynu chlorowodanu dodamy takiż rozczyn chlorku platynowego, to wydzieli się sól po-

dwójna platynowa metyletenyldiamidotoluolu w pięknych jasnożółtych, lśniących, rombowych tabliczkach. Ogrzewana w rurce włoskowatej topnieje i rozkłada się w 234 — 244° C.

0.1428 gr. substancyi, osuszonej w 100° C., pozostawiły przy wyżarzeniu 0.0380 gr. platyny.

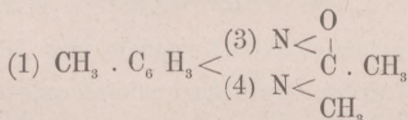
Znaleziono: Oblicza się dla:



Platyny . 26,61% . 26,61%

Trudniej w benzolu rozpuszczalną częścią produktu redukcyi m-nitro-p-metylacettoluidu jest:

Oxymetyletenyldiamidotoluol.



Związek ten najlepiej oczyszczać przez kilkakrotne przekrystalizowywanie go z wrzącego benzolu lub z rozwodnionego wyskoku. Z rozczynów tych wydziela się we wspaniałych, kilka centymetrów długich igłach, zawierających dwie drobiny wody krystalizacyjnej, które przy ostrożnem ogrzaniu związku na 100° C. uchodzą.

Podobnie jak metyletenyldiamidotoluol trzeba i to ciało spalać w rurach wypełnionych chromanem ołowiowym, jeśli chcemy dla węgla dobrze zgadzające się liczby otrzymać.

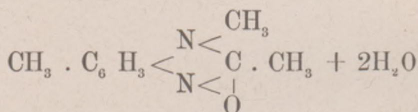
I. 0.2022 gr. substancyi, osuszonej w eksykatorze, straciły przy 100° C. 0.0336 gr. wody.

II. 0.5806 gr. substancyi straciły przy 100° C. 0.1019 gr. wody.

III. 0.2289 gr. substancyi dały przy spaleniu z chromanem ołowiowym 0.4741 gr. bezwodnika węglowego i 0.1636 gr. wody.

IV. 0.1197 gr. substancyi dały 14,0 cm. sz. azotu, przy 14° C. i 722 mm. stanu barometrycznego.

Znaleziono: Obliczono dla:



	I.	II.	III.	IV.	
H_2O	16,61%	17,55%	—	—	16,98%
C	—	—	56,48%	—	56,60 „
H	—	—	7,90 „	—	7,54 „
N	—	—	—	13,06%	13,20 „

Oxymetyletenyldiamidotoluol topnieje przy 163° C.

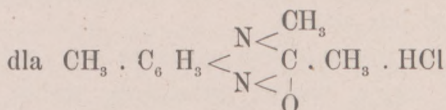
We wrzącej wodzie, wyskoku i chloroformie rozpuszcza się łatwo, trudniej rozpuszcza się we wrzącym benzolu i w ligroinie, — prawie zupełnie nierozpuszczalny w eterze.

Przy ośmiogodzinnem ogrzewaniu ze zgęszczonym kwasem solnym na 180° C., związek ten nie ulega żadnej zmianie, również nie zmienia się przy gotowaniu z wyskokowym ługiem potasowym.

Chlorowodan, $C_{10}H_{12}N_2O \cdot HCl$. Krystalizuje się w śnieżno-białych, lśniących, płaskich igiełkach, które bardzo łatwo rozpuszczają się w wodzie, szczególnie w gorącej.

Przy oznaczeniu chloru otrzymałem liczby, zgadzające się zupełnie z teoretycznemi:

0.3032 gr. substancyi dały 0.2047 gr. chlorku srebrowego.

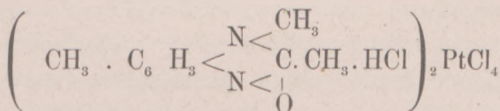


Znaleziono:		Obliczono:
Chloru .	16,70% .	16,70%

Sól podwójna platynowa $(C_{10}H_{12}N_2O.HCl)_2PtCl_4$. Wydziela, się przy dodaniu chlorku platynowego do wodnego rozczynu powyższego chlorowodanu, w żółtych listkach, grupujących się w piękne rozety. Topnieje i rozkłada się przy 220° C. We wrzącej wodzie sól ta jest trudno rozpuszczalną, — nieco łatwiej we wrzącym wyskoku.

0.1833 gr. substancyi (suszonej w 105° C.) pozostawiły przy wyżarzeniu 0.0461 gr. platyny.

Obliczono dla:



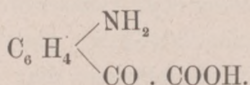
Znaleziono:		
Platyny .	25,15% .	25,49%.

Odkrycie oxymetyletenyldiamidotoluolu, tego pierwszego przedstawiciela nowej grupy związków, zachęcało też do

dokładniejszego zbadania tego ciała. Niektóre z przedsięwziętych doświadczeń doprowadziły rzeczywiście do poznania charakterystycznych cech tego nowego związku; natomiast wiele innych prób, wprowadzenia oxymetyletenyldiamidotoluolu w reakcyję z innemi ciałami, np. z acetylooctanem etylowym lub z fenylhydracyną, pozostało dotychczas jeszcze bez skutku.

Jak już wspomniałem odznacza się oxymetyletenyldiamidotoluol swoją wielką trwałością wobec zgęszczonego kwasu solnego i wyskokowego ługu potasowego.

Równie trwałym okazał on się wobec środków redukujących; można go np. gotować kilka godzin z cyną i zgęszczonym kwasem solnym, lub z pyłkiem cynkowym i kwasem octowym, oxymetyletenyldiamidotoluol nie ulega przytem żadnej zmianie. Kwas antroxanowy, z którym związek ten na wstępie porównałem, zachowuje się zupełnie odmiennie; już działaniem słabo redukujących środków przeprowadzić go można w kwas izatynowy:



Natomiast łatwiej zmienia się oxymetyletenyldiamidotoluol w podwyższonej temperatuzre. Przy ostrożnem ogrzewaniu w probierce nad wolnym płomieniem, topnieje on w przejrzystą ciecz, poczem przy silniejszem ogrzaniu nagle wybucha. Wytworem tej nagłej przemiany są: znajdujący się na spodzie probierki dość gęsty, brunatnawo-żółty bliżej jeszcze niezbadany olej, o własnościach zasadowych, oraz na górnych ścianach probierki biały sublimat, który okazał się identycznym z metyletenyldiamidotoluolem.

O wiele łatwiej, bo bez tworzenia się wytworów ubocznych, udaje się przeprowadzenie oxyzwiązku w metyletenyldiamidotoluol, jeśli ten pierwszy zmięszamy starannie

z pyłkiem cynkowym i poddamy destylacyi. Przyczyną łatwiejszego przebiegu działania w niniejszym przypadku nie są bynajmniej, jakby o tem z pozoru sądzić można, redukujące własności pyłku cynkowego, gdyż takie same wyniki otrzymałem przy użyciu wapna sodowego w miejsce pyłku cynkowego; rozchodzi się tu tylko widocznie o równomierne rozłożenie ciała wybuchającego, jakiem jest oxymetyletenyldiamidotoluol, na większą masę ciała sproszkowanego obojętnego. Prawdopodobnie przy użyciu piasku lub szkła potłuczonego otrzymanoby te same wyniki.

W tym samym kierunku działa na oxymetyletenyldiamidotoluol bezwodnik octowy. Przeprowadziłem z nim dwie próby. W pierwszym przypadku ogrzewałem rurę, z oxyzwiązkiem i bezwodnikiem octowym, dziesięć godzin na 160° C. — w drugim dziesięć godzin na 100° C. Przy otwieraniu rur nie zauważyłem żadnego ciśnienia.

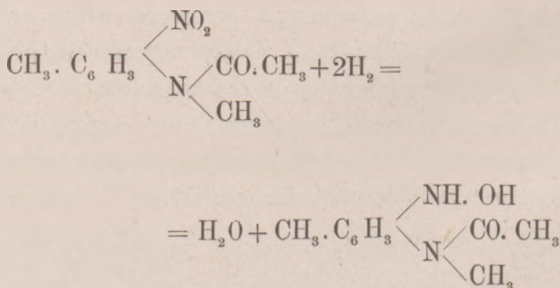
Zawartość rur rozpuszczono w eterze, przyczem wydzieliły się małe ilości żywicowatych, czarnych zanieczyszczeń (szczególniej z próby na 160° C. ogrzewanej), od których odsączono; następnie eter oddestylowano, a pozostałe małe ilości bezwodnika octowego przez ogrzewanie w kąpieli wodnej odpędzono. Przy ostygnięciu płynów wykrystalizowują się z pierwszej próby nieregularnie ograniczone płytki, barwy słomkowej, z drugiej zaś — przejrzyste, żywo lśniące tabliczki, które jeszcze przez krystalizowanie z rozcieńczonego wyskoku oczyszczono.

Jakkolwiek ilości tych ciał nie wystarczały do rozbiorów, to jednak nie ulega wątpliwości, że nie są one niczem innem jak tylko octanami tegoż samego metyletenyldiamidotoluolu; wodnikiem sodowym, wydzielono z nich bowiem metyletenyldiamidotoluol. Różna forma krystaliczna tych octanów spowodowaną być może rozmaitą zawartością wody krystalizacyi.

Prawdopodobnie ten sam skutek możnaby już osiągnąć przez gotowanie oxymetyletenyldiamidotoluolu z bezwodnikiem octowym w otwartych naczyniach i to w czasie o wiele krótszym, aniżeli to w opisanych doświadczeniach miało miejsce. Na czem jednakowoż to tlen odciągające działanie bezwodnika octowego właściwie polega, trudno na razie wyjaśnić; zdaje się, że nie można tego przypisać odwadniającym własnościom bezwodnika, albowiem pod działaniem innych środków odwadniających nie zmienia się oxymetyletenyldiamidotoluol. Tak np. ogrzewałem go dzień cały ze zgęszczonym kwasem siarkowym w kąpieli wodnej, poczem z rozcieńczonego wodą wytworu działania wydzieliłem wodnikiem sodowym niemal całą, do doświadczenia użytą, ilość oxymetyletenyldiamidotoluolu w stanie niezmienionym.

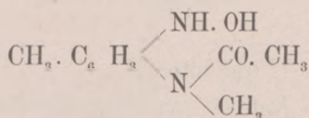
Powstawanie oxymetyletenyldiamidotoluolu przy redukcyi m-nitro-p-metylacettoluidu można sobie najlepiej w następujący sposób wytłumaczyć:

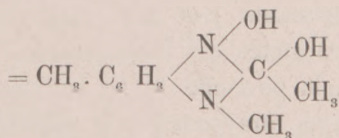
Nitrogrupa m-nitro-p-metylacettoluidu ulega najpierw częściowej redukcyi do NH OH grupy, w myśl następującego równania:



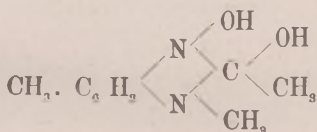
Następnie, między tą NH OH grupą i grupą acetylową sąsiedniej reszty aminowej, ma miejsce międzycząsteczkowe przesunięcie się; atom tlenu grupy acetylowej łączy się z atomem wodu grupy NH OH, a równocześnie węgiel grupy

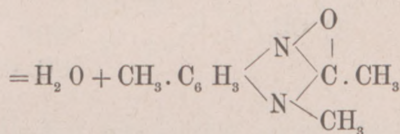
karbonylowej wolną swą wartościowością łączy się z atomem azotu:



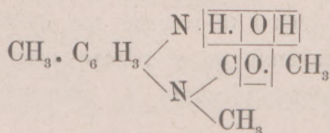


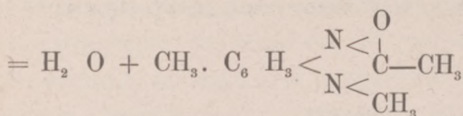
Wreszcie z obydwóch sąsiednich grup hydroxylowych wydziela się jedna drobina wody; w skutek tego pomiędzy atom węgla i azotu wstępuje pozostały atom tlenu:





Możnaby też przyjąć, że wprost ze związku w pierwszej fazie działania powstałego, przez wystąpienie jednej drobiny wody:

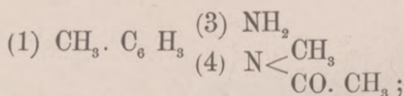




powstaje oxymetyletenyldiamidotoluol.

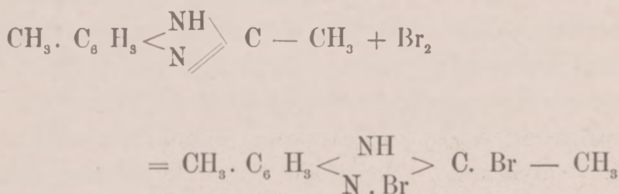
Reakcyja ta jest jednak prawdopodobnie w rzeczywistości o wiele więcej zawikłaną. Przyjąwszy bowiem, że przebieg działania jest taki, jak go powyżej podano, nie podobna zrozumieć dla czego zawsze obok oxymetyletenyldiamidotoluolu powstaje także metyletenyldiamidotoluol, tak że w żadnym przypadku nie dostrzeżono istotnej zmiany w stosunku wydatków obydwóch części składowych produktu reakcyi. Zajmującem byłoby bardzo zbadać, jakich właściwie warunków trzeba przestrzegać, aby, przy redukcyi o-nitroacetamidozwiązków, oxyanhydrozasady powstawały; czy może obecność bezwodnika octowego lub kwasu octowego nie odgrywa przy tem jakiej roli?

Skład procentowy oxymetyletenyldiamidotoluolu zbliża się bardzo do składu procentowego m-amido-p-metylacettoluidu



obydwa ciała różnią się bowiem tylko tem, że zawierają 2 atomy wodu. Liczby otrzymane przy rozbiorach opisanego związku nie usprawiedliwiałyby jeszcze przyjętej dlań budowy. Przemawiają wprawdzie za nią zachowanie się oxymetyletenyldiamidotoluolu w obec ługów alkalicznych i kwasu solnego, które trudnoby było pogodzić z acetylozwiązkiem, lecz i to jeszcze nie byłoby wystarczającem. Zapatrywania moje potwierdzają jednak w zupełności przedwstępne doświadczenia z etenyldiamidotoluolem przedsięwzięte.

Działając na etenyldiamidotoluol, rozpuszczony w dwusiarczku węgla, takimże rozczynem bromu, otrzymuje się przy zachowaniu pewnych środków ostrożności produkt przyłączenia 2 atomów bromu do etenyldiamidotoluolu:

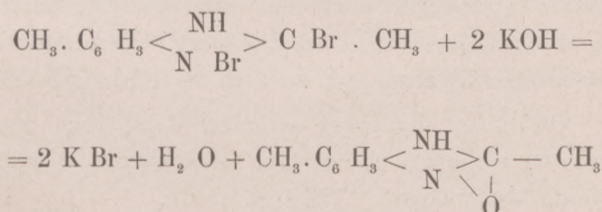


$$CH_3 . C_6 H_3 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C - CH_3 + Br_2$$

$$= CH_3 . C_6 H_3 < \begin{matrix} NH \\ N . Br \end{matrix} > C . Br - CH_3$$

Z tego dibrometenyldiamidotoluolu działaniem wodnika potasowego otrzymuje się związek zupełnie analogiczny z oxymetyletenyldiamidotoluolem: ciało stałe, z rozcieńczonego wyskoku w długich białych igłach o jedwabistym połysku się krystalizujące, o p. top. 156° C., zawierające tak samo jak oxymetyletenyldiamidotoluol wodę krystalizacyjną, i tak samo jak on przy ogrzaniu wybuchające.

Ciało to powstaje widocznie podług równania:



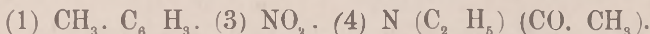
$$CH_3 . C_6 H_3 < \begin{matrix} NH \\ N \; Br \end{matrix} > C \, Br . CH_3 + 2 \, KOH =$$

$$= 2 \, K \, Br + H_2 \, O + CH_3 . C_6 H_3 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C - CH_3$$ (O mostkujący N i C)

jest tedy niczem innem jak tylko oxyetenyldiamidotoluolem.

W równaniu tem wskazaną jest droga do otrzymania całej grupy oxyanhydrozwiązków z odpowiednich anhydrozwiązków; doświadczenia w tym kierunku są już w toku i spodziewam się, że w krótkim czasie otrzymane wyniki będę mógł wysokiej Akademii przedłożyć.

m-Nitro-p-etylacettoluid.


(1) $CH_3 . C_6 H_3 .$ (3) $NO_2 .$ (4) $N (C_2 H_5) (CO. CH_3)$.

Co się tyczy otrzymywania m-nitro p-etyltoluidiny, to odpowiednie podania Ludwika Gattermanna w ważniejszych punktach potwierdzić mogę. Znalazłem tylko, że zarówno ze względu na mniejszy koszt, jakoteż na łatwiejszy przebieg działania, lepiej jest w miejsce jodku etylowego używać bromku etylowego. Podobnie jak przy otrzymywaniu m-nitro-p-metyltoluidiny, można i tutaj ogrzewać odrazu w jednej rurze 25 gr. nitrotoluidiny z odpowiedniemi ilościami bromku i alkoholu etylowego. Wydatek jest znacznie lepszy aniżeli przy nitrometyltoluidinie; z łatwością można otrzymać do 90% ilości teoretycznej.

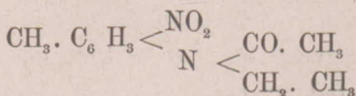
Acetylowanie m-nitro-p-etyltoluidiny odbyło się zupełnie podobnie jak przy odpowiednim metylopochodnym.

m-Nitro-p-etylacettoluid wrze przy ciśnieniu 150 mm. przy 245—250° C. Nie zestalił się on nawet po upływie kilku miesięcy, — w innych jednak własnościach odpowiada zupełnie opisanemu poprzednio nitro-metylacettoluidowi. Z parą wodną jest bardzo trudno lotny. Przez gotowanie ze zgęszczonym kwasem solnym daje się łatwo zmydlić.

I. 0.2765 gr. badanego związku dało, przy spaleniu w rurze wypełnionej chromanem ołowiowym, 0,5936 gr. bezwodnika węglowego i 0.1544 gr. wody.

II. 0.1475 gr. związku dało 16,7 cm. sz. azotu, przy 13,5° C. i 724 mm. ciśnienia barometrycznego.

Obliczono dla:

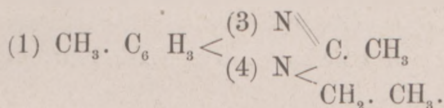

$CH_3 . C_6 H_3 < {NO_2 \atop N < {CO. CH_3 \atop CH_2 . CH_3}}$

Znaleziono:

	I.	II.	
C	59,27%	—	59,46%
H	6,20 „	—	6,30 „
N	—	12,68%	12,61 „

Jeśli do wyskokowego rozczynu m-nitro p-etylacettoluidu dodamy wyskokowego rozczynu kwasu pikrynowego, to powstaje natychmiast obfity jasno żółty osad soli pikrynowej. Sól ta jednak, jak się z jej licznych rozbiorów okazało, nie posiada stałego składu.

Etyletenyldiamidotoluol.

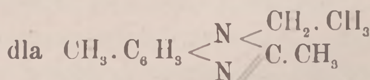


Do rozpuszczonego w 50% kwasie octowym m-nitro-p-etylacettoluidu dodawano w małych ilościach pyłku cynkowego, przyczem kolbę ogrzewano w kąpieli wodnej. W pierwszej chwili krzepnie ciecz w masę krystaliczną, barwy miedzianej, lecz po chwilce znów wszystko się rozpuszcza, przyczem barwa przechodzi w zieloną. Następnie ogrzewa się jeszcze kolbkę z nadmiarem pyłku cynkowego tak długo, dopóki zielona barwa cieczy nie zniknie; w tej chwili rozpoczyna się też bardzo silne wywiązywanie się wodu, co jest dowodem tego, że redukcyja już się ukończyła. Ciecz, którą od niezmienionego pyłku cynkowego odfiltrowano, miesza się po ostygnięciu z nadmiarem ługu sodowego, poczem eterem wyciąga się zeń wolną zasadę, która, po osuszeniu w eterycznym rozczynie chlorkiem wapniowym, przechodzi przy przekraplaniu między 290—300° C. Zasada ta, jeśli jest dość czystą, krzepnie zaraz w odbieralniku krystalicznie. Przez rozłożenie na porowatej porcelanie oddziela się ją od małych ilości zanieczyszczających

ją olejów, następnie oczyszcza się przez kilkakrotną krystalizacyję z nizkowrzących części eteru naftowego, z którego zasada ta krystalizuje się w długich, śnieżno białych igłach, które jednakowoż nie posiadają jeszcze stałego i dokładnego punktu topienia. Miękną one przy ogrzaniu w rurce włoskowatej już przy 75° C., topnieją zaś zupełnie dopiero w 81° C. Dla etyletenyldiamidotoluolu, otrzymanego przez etylowanie etenyldiamidotoluolu przez H. Kronberga i Tubbego, podaje H. Hübner [1]) punkt topienia przy 93° C. Pomimo tego znacznie niższego punktu topienia, otrzymałem przy rozbiorach mojego związku liczby, które w przybliżeniu zgadzają się z liczbami, jakie się dla etyletenyldiamidotoluolu obliczają:

I. 0.1989 gr. substancyi osuszonej w eksykatorze, dały, przy spaleniu z chromanem ołowiu, 0.5422 gr. bezwodnika węglowego i 0.1472 gr. wody.

II. 0.1343 gr. substancyi, spalonej z chromanem ołowiu, dały 18,6 cm. sz. azotu, przy 4° C. i 709 mm. ciśnienia barometrycznego.



	Znaleziono:		Obliczono:
	I.	II.	
C	74,34%	—	75,86%
H	8,22 „	—	8,05 „
N	—	15,87%	16,09 „

Związek ten jest we wszystkich częściej używanych rozczynnikach nadzwyczaj łatwo rozpuszczalny; z wy-

[1]) H. Hübner, Ann. d. Chemie u. Pharm. *210*, 252.

skoku krystalizuje się dopiero po zupełnem ulotnieniu się tegoż, w promienisto ugrupowanych igłach, nie zaś w tabliczkach, jak go KRONBERG i TUBBE otrzymać mieli. Różnice te, pomiędzy podaniami HÜBNERA a mojemi, można sobie tylko tem wytłumaczyć, że albo mój etyletenyldiamidotoluol zawierał jeszcze ślady oxyetyletenyldiamidotoluolu, który, przy redukcyi pyłkiem cynkowym i kwasem octowym, mógł w bardzo małych powstać ilościach i nie tak łatwo da się oddzielić od etyletenyldiamidotoluolu (a w takim razie i za nisko przy rozbiorze znaleziona zawartość węgla do pewnego stopnia byłaby usprawiedliwioną) — albo też mój etyletenyldiamidotoluol jest tylko izomeryczny z otrzymanym przez KRONBERGA i TUBBEGO. Dalsze doświadczenia w tym kierunku wyświetlą jeszcze prawdopodobnie wątpliwe kwestyje.

Chlorowodan etyletenyldiamidotoluolu wysycha w eksykatorze na masę gumowatą, która jednak na powietrzu bardzo szybko się rozpływa.

Soli podwójnej platynowej otrzymać nie zdołałem; zasada ulega przytem prawdopodobnie utlenieniu.

Z chlorkiem rtęciowym daje chlorowodan zasady w igłach krystalizującą się sól podwójną. Niestety nie można jej było rozebrać, gdyż przy krystalizowaniu ulega częściowemu rozkładowi.

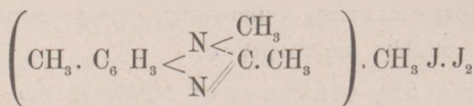
Tylko z kwasem pikrynowym otrzymano krystaliczną sól, w wyskoku bardzo trudno rozpuszczalną, którą rozbierano:

0.0941 gr. substancyi (w 110° C. suszonej) dały 13,8 cm. sz. azotu, przy 8° C. i 729 mm. ciśnienia barometrycznego.

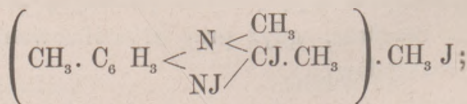
	Znaleziono:	Obliczono dla:
		 $C_{11}H_{14}N_2 . C_6H_3N_3O_7$
N	16,88%	17,37%

Metylowanie etenyldiamidotoluolu.

W celu zmetylowania etenyldiamidotoluolu, zatapiano w rury po 5 gr. tegoż związku z 20 gr. jodku metylu i równą mu objętością alkoholu metylowego i ogrzewano godzin 10 na 120—130° C. Po upływie tego czasu rury wyjęte z pieca były wypełnione siwą masą krystaliczną, wśród której gdzie niegdzie znajdowały się większe, prawie czarne, żywo lśniące, pryzmatyczne kryształki. W rurach panowało małe ciśnienie. Nadmiar jodku metylu i alkohol metylowy odpędzano z produktu działania przez ogrzanie w kąpieli wodnej, a pozostającą przytem masę krystaliczną rozpuszczano w gorącej wodzie i przesączano. Na sączku pozostają w małej ilości powstałe czarne kryształki, które najprawdopodobniej są trójjodkiem wzoru:

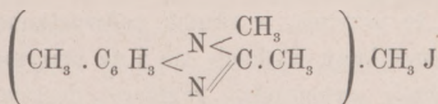


albo:



z przesączów zaś wydzielają się przy ostygnięciu wielkie siwe płytki i listki soli kwasu jodowodowego metyletenyldiamidotoluolu. Sól tę przed dalszem użyciem należy jeszcze oczyścić przez krystalizacyję z wrzącej wody, w której jest łatwo rozpuszczalną.

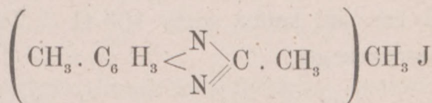
Za pomocą ługu sodowego wydziela się z niej następnie Jodmetylat metyletenyldiamidotoluolu budowy:



Z wyskoku krystalizuje się on w krótkich białych igiełkach, grupujących się w małe brodawki, a topniejących przy 221° C.

I. 0.1183 gr. związku tego dały 9,25 cm. sz. azotu, przy 6,5° C. i 723 mm. ciśnienia barometrycznego.

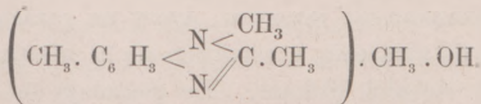
Znaleziono: Obliczono dla:



Azotu	9,07%	9,65%

Jodmetylat ten jest we wrzącym wyskoku i w wodzie łatwo rozpuszczalny, bardzo trudno rozpuszcza się we wrzącym chloroformie, a wcale nie rozpuszcza się w eterze i w benzolu

Hydroxymetylat metyletenyldiamidotoluolu.



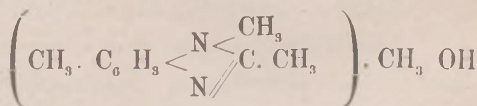
Jeżeli opisany powyżej jodmetylat metyletenyldiamidotoluolu, lub jego sól kwasu jodowodowego, kilka godzin z silnym ługiem potasowym w kąpieli wodnej ogrzewać będziemy, to na powierzchni cieczy wydzielą się oleiste krople, które przy ostygnięciu krystalicznie krzepną. Tę skrzepłą masę przemywano na sączku wodą, na porowatej porcelanie suszono i wreszcie kilkakrotnie destylowano. Spo-

dziewałem się, że przytem, w skutek podwyższonej temperatury, alkohol metylowy wydzieli się i że otrzymam metyletenyldiamidotoluol; tymczasem rozbiory destylatów, krystalizowanych jeszcze z wodnistego wyskoku, wykazują, że pierwotna zasada amonowa przy tej kilkakrotnej destylacyi nie uległa żadnej zmianie.

I. 0.2672 gr. substancyi (osuszonej na powietrzu) dały, przy spaleniu z chromanem ołowiowym, 0.6751 gr. bezwodnika węglowego i 0.1950 gr. wody.

II. 0.1546 gr. substancyi (osuszonej na powietrzu) dały 18,9 cm. sz. azotu, przy 10° C. i 717 mm. ciśnienia barometrycznego.

Znaleziono: Obliczono dla:



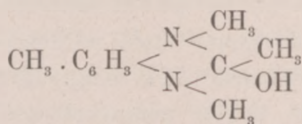
	I.	II.	
C	68,90%	—	68,75%
H	8,10 „	—	8,33 „
N	—	13,80	14,58 „

Z wyskokowego rozczynu, który na gorąco zmięszano z wodą aż do zmącenia, krystalizuje się ta zasada w białych, nadzwyczaj cienkich listkach. Nie posiadają one wyraźnego punktu topienia; zaczynają mięknąć już w 115° C., zupełnie stopione są dopiero w 135° C.

Hydroxymetylat metyletenyldiamidotoluolu jest silną zasadą. W kwasach rozpuszcza się nadzwyczaj łatwo, podczas gdy w alkalijach, nawet w najbardziej zgęszczonych, nie rozpuszcza się wcale. We wrzącej wodzie jest rozpuszczalny, w zimnej nierozpuszczalny. W eterze, wyskoku, benzolu, chloroformie, dwusiarczku węgla, jest ciało to już na

zimno bardzo łatwo rozpuszczalne; nieco trudniej rozpuszcza się w eterze naftowym.

Zgęszczony kwas solny nie zmienia go ani przy gotowaniu ani nawet przy ogrzewaniu w zatopionych rurach. Ta wielka trwałość zarówno przy suchej destylacyi, jakoteż w obec kwasów, jest niezwykłą u zasad amonowych i naprowadza na myśl, że związek ten posiada może budowę następującym wzorem wyrazić się dającą:



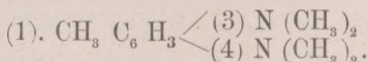
Być może, że dalsze prace doświadczalne rozstrzygną jeszcze to pytanie.

Chlorowodan tej zasady jest w wodzie bardzo łatwo rozpuszczalny. Krystalizuje się on dopiero przy zupełnem podparowaniu rozczynów, w bardzo wydłużonych romboedrach i ich wrzecionowatych agregatach.

Sól podwójna platynowa wydziela się, po zmięszaniu wodnego rozczynu chlorowodanu z chlorkiem platynowym, w niewyraźnych, koncentrycznie ugrupowanych listkach.

Pikrynian krystalizuje się z wyskoku w długich, żółtych, żywo lśniących igłach, topniejących w 110—112° C. We wrzącej wodzie i w wyskoku miernie rozpuszczalny.

Tetrametyldiamidotoluol.



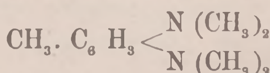
Związek ten otrzymałem przypadkiem, gdy do metylowania użyłem raz niezupełnie czystego etenyldiamidotoluolu.

Z wytworu działania wydzielił się w tym wypadku, po wygotowaniu z ługiem potasowym, na powierzchni oleisty lekki płyn, o silnym zapachu zasadowym, który zestalić się nie chciał. Olej ten oczyszcza się najlepiej przez destylacyję z parą wodną, z którą jest łatwo lotny. Przekropy kłucono eterem, eteryczne roztwory osuszano chlorkiem wapniowym, eter odparowywano, a pozostały płyn przekraplano. Już przy pierwszem przekropleniu przechodzi wszystko pomiędzy 220--230° C., a po kilkakrotnem frakcyjonowaniu otrzymano płyn wrzący stale w 224,5—225,5° C. (przy ciśnieniu barometrycznem 717 mm). Przy rozbiorach tej frakcyi otrzymano liczby odpowiadające obliczonym dla tetrametyldiamidotoluolu.

I. 0.1975 gr. substancyi (rura wypełniona chromanem ołowiowym) dały 0.5323 gr. bezwodnika węglowego i 0.1918 gr. wody.

II. 0.1085 gr. substancyi dały 15,2 cm. sz. azotu, przy 10° C. i 715 mm. ciśnienia barometrycznego

Znaleziono: Obliczono dla:



	I.	II.	
C	73,50%	—	74,15%
H	10,84 „	—	10,11 „
N	—	15,77%	15,74 „

Tetrametyldiamidotoluol jest bezbarwnym, łatwo ruchliwym płynem, o silnym zapachu zasadowym. Wrze przy 224.5—225.5° C. przy ciśnieniu barometrycznem 717 mm.

Ze wszystkiemi, częściej używanemi, organicznemi rozpuszczalnikami łatwo się miesza. W wodzie rozpuszcza się tylko w bardzo małej ilości. Na powietrzu nie zmienia się.

Wodny jego rozczyn, zmięszany na zimno z chlorkiem żelazowym, nie ulega żadnej zmianie; dopiero w temperaturze 40—50° przyjmuje ciecz nagle barwę czerwoną, która staje się coraz silniejszą, bardzo szybko w kolor ciemno-wiśniowo-czerwony przechodzi, i wreszcie staje się brudno brunatnym. Zupełnie podobne przejścia barw sprowadza dwuchroman potasowy w tetrametyldiamidotoluolu rozpuszczonym w kwasie siarkowym.

Rozczyn tetrametyldiamidotoluolu w zgęszczonym kwasie siarkowym zabarwia się silnie czerwono za dodaniem doń kilku kropel zgęszczonego kwasu azotowego.

Sól podwójna platynowa tetrametyldiamidotoluolu nie wyglądała jednolicie. Obok długich, ostro zakończonych spis, znajdują się także rombowe tabliczki.

Pikrynian krystalizuje się, z wyskokowego rozczynu swych składników, w sześciennych, żółtych tabliczkach.

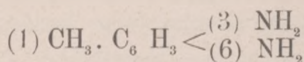
Sól podwójna rtęciowa. Jeśli do wodnego rozczynu chlorowodanu tetrametyldiamidotoluolu dodamy chlorku rtęciowego, to powstaje oleiste, białe, zmącenie. Po upływie pewnego czasu wydzielają się z tego zmąconego płynu drzewiasto rozgałęzione agregaty, z długich spis złożone.

Z licznych, teoretycznie możliwych tetrametyldiamidotoluolów, opisanym był dotychczas jeden: płyn wrzący około 260° C. Otrzymanym on został przez C. Würstera i C. Riedela [1]) z nitrozodimetylmetatoluidiny. Ponieważ w tym ostatnim związku, nitrozogrupa zajmuje prawdopodobnie położenie para do grupy amidowej, przeto otrzy-

---

[1]) C. Wurster und C. Riedel: Ber. der deutsch. chem. Ges. XII, 1802.

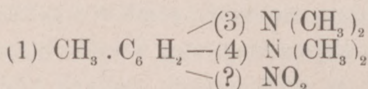
many zeń tetrametyldiamidotoluol musi być także pochodnym p-toluylendiaminu, budowy:



$$(1)\,CH_3 . C_6\,H_3 < \begin{matrix} (3)\,NH_2 \\ (6)\,NH_2 \end{matrix}$$

jakoż rzeczywiście obydwa te tetrametyldiamidotoluole różnią się wybitnie zarówno w swych własnościach fizycznych jak i w zachowaniu się chemicznem.

Nitrotetrametyldiamidotoluol.



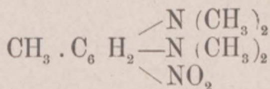
$$(1)\,CH_3 . C_6\,H_2 \begin{matrix} \diagup (3)\,N\,(CH_3)_2 \\ -(4)\,N\,(CH_3)_2 \\ \diagdown (?)\,NO_2 \end{matrix}$$

Jeśli do tetrametyldiamidotoluolu rozpuszczonego w kwasie octowym dodawać będziemy kroplami wodny rozczyn azotynu sodowego, to zaraz w pierwszej chwili przyjmuje ciecz barwę żółtą. Przy wprowadzaniu dalszych ilości azotynu, barwa cieczy staje się czerwonawą, następnie zaczynają się wywiązywać tlenki azotu, przyczem równocześnie płyn mąci się, w skutek wydzielania się brunatno-żółtego oleju. Olej ten krzepnie w krótkim czasie krystalicznie, w mikroskopijne tabliczki, w licznych warstwach po nad sobą ułożone. Gdy już dalsze ilości azotynu nie wywołują żadnego zmącenia, pozostawia się ciecz w spokoju do zupełnego wyjaśnienia się. Wydzielony wytwór działania zbiera się na sączku, wodą dobrze przemywa i po osuszeniu z eteru naftowego krystalizuje się. Wydziela on się zeń w dobrze wykształconych sześciennych słupkach.

I. 0.2309 gr. substancyi (osuszonej w eksykatorze) dały 0.4996 gr. bezwodnika węglowego i 0.1695 gr. wody.

II. 0.1346 gr. substancyi (osuszonej w eksykatorze) dały 22.4 cm. sz. azotu, przy 16° C. i 721 mm. ciśnienia barometrycznego.

Znaleziono: Obliczono dla:



$$CH_3 . C_6 H_2 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 \\ NO_2 \end{cases}$$

	I.	II.	
C	59,01%	—	59,19%
H	8,15 „	—	7,62 „
N	—	18,40	18.83 „

Wyniki rozbiorów były dość niespodziewane Przypuszczałem bowiem, że przy działaniu kwasu azotowego na tetrametyldiamidotoluol zostanie usuniętą jedna grupa metylowa z którejkolwiek reszty amidowej, i że w skutek tego powstanie nitrozoamin trimetyldiamidotoluolu, — zupełnie podobnie jak to podług C. Wurstera i E. Schobiga [1]) ma miejsce przy tetrametyldiamidobenzolu. Tymczasem w niniejszym przypadku kwas azotowy działa nitrująco, wytworem działania jest mononitro-tetrametyldiamidotoluol.

Związek ten przy ogrzewaniu w rurce włoskowatej zaczyna mięknąć w 55° C., a topnieje w 63° C. W benzolu, wyskoku i eterze jest on łatwo rozpuszczalny, nieco trudniej rozpuszcza się w eterze naftowym. Pod ciepłą wodą topnieje w olej, i rozpuszcza się w niej, nawet w temperaturze wrzenia, bardzo mało. Posiada on jeszcze własności zasadowe; w kwasie solnym rozpuszcza się łatwo, natomiast jest zupełnie nierozpuszczalnym w amoniaku i we wodnikach alkalicznych.

---

[1]) C. Wurster und E. Schobig: Ber. der deut. chem. Ges. XII, 1807.

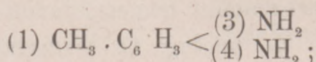
W fenolu rozpuszcza się z barwą czerwoną

Dodatek kwasu siarkowego do powyższego rozczynu wywołuje tylko słabe zabarwienie lilijowe — co również za nieobecnością nitrozogrupy przemawia.

Winienem tu jeszcze nadmienić, że nitro-tetrametyldiamidotoluol ma właściwą bardzo charakterystyczną woń.

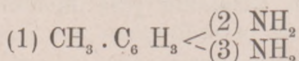
Z wielu względów, których szczegółowe wyliczanie za wieleby tu miejsca zajęło, mają badania nad izomerycznemi anhydrozasadami wielkie teoretyczne znaczenie.

W szeregu toluolu znane są dotychczas dobrze tylko te anhydrozasady, które uważać należy jako pochodne m-p-toluylendiaminu:



$$(1)\ CH_3 . C_6\ H_3 < \begin{matrix} (3)\ NH_2 \\ (4)\ NH_2 \end{matrix} ;$$

z anhydrozwiązków pochodzących od o-m-toluylendiaminu:

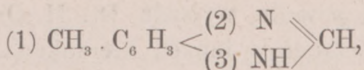


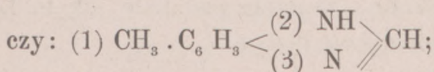
$$(1)\ CH_3 . C_6\ H_3 < \begin{matrix} (2)\ NH_2 \\ (3)\ NH_2 \end{matrix}$$

znanym jest dotychczas tylko jeden jedyny, przez H. Hübnera i R. Schüpphausa [1]) na ubocznych drogach otrzymany formanhydroizodiamidotoluol. Opisanym on jest w ostatniej pracy, przez przedwczesnie dla nauki zgasłego Hübnera, w sprawozdaniach Towarzystwa chemicznego w Berlinie, drukiem ogłoszonej. Z pracy tej jednak nie podobna wywnioskować jaką właściwie budowę ten formanhydroizodiamidotoluol posiada,

---

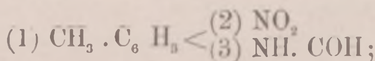
[1]) H. Hübner und R. Schüpphaus: Ber. d. deut. chem. Ges. XVII, 775.



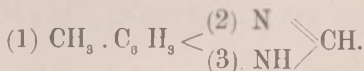


został on bowiem otrzymany działaniem kwasu mrówkowego na wolny diamin. Chcąc rozstrzygnąć, który z tych dwóch powyższych wzorów jest prawdziwym, trzebaby od jednej z nitrotoluidin, odpowiadających tym dwóm szeregom anhydrozasad, przejść do metenylanhydrozwiązku. Powstałemu na tej drodze metenyldiamidotoluolowi możnaby już z całem prawdopodobieństwem jeden z dwóch powyższych wzorów przypisać, a tem samem możnaby go użyć do porównania z otrzymanym przez Hübnera i Schüpphausa. Mogłyby one być albo identyczne albo izomeryczne; w tym ostatnim przypadku byłoby też rozwiązane zadanie otrzymania izomerycznych anhydrozwiązków, od tego samego ortodiaminu pochodzących.

Kierując się temi myślami, przystąpiłem razem z Dr. Maryjanem Obrębskim do otrzymania formmetatoluidu. Spodziewaliśmy się, że przez nitrowanie tegoż dojdziemy do o-nitro-formmetatoluidu:



ten zaś dałby prawdopodobnie przy redukcyi metenyldiamidotoluol budowy:

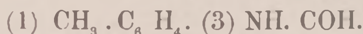


Doświadczenia nasze nie wydały jednak na razie w tym kierunku pomyślnych wyników, nie mogłem ich także do-

tychczas ponowić z powodu wyjazdu Dr. M. OBRĘBSKIEGO i z powodu pilnych zajęć w innych kierunkach. Zauważaliśmy tylko, że przy gotowaniu formmetatoluidu powstaje metenyldimetatolylamidin, zupełnie podobnie jak to LADENBURG przy formortotoluidzie podaje [1].

Opisanie otrzymanych przy tej sposobności ciał załączam tutaj, ażeby sobie przez to zastrzedz prawo dalszej pracy w naznaczonym kierunku.

Formmetatoluid.



$$(1)\ CH_3 . C_6 H_4 . (3)\ NH . COH.$$

Potrzebną do niniejszych doświadczeń metatoluidinę otrzymywano podług przepisów OSKARA WIDMANA [2]) z metanitrobenzaldehydu. Niedogodny sposób nitrowania benzaldehydu, podany przez WIDMANA, zastąpiono sposobem podanym przez FRIEDLÄNDERA i HENRIQUESA [3]), podług którego możnaby z łatwością w ciągu kilku godzin znitrować kilogram benzaldehydu.

Działanie pięciochlorku fosforu na metanitrobenzaldehyd:

$$COH. C_6 H_4 . NO_2 + PCl_5 = POCl_3 + CCl_2 H. C_6 H_4 . NO_2$$

odbywa się zupełnie normalnie i zgodnie ze spostrzeżeniami WIDMANA. Również i redukcyja chlorku:

$$CCl_2 H. C_6 H_4 . NO_2 + 4H_2 = 2HCl + 2H_2O + CH_3 . C_6 H_4 . NH_2$$

nie przedstawia wielkich trudności, jeśli się tylko pracuje dość ostrożnie. Nie zauważałem przytem wcale, ażeby tworzyły się zasady chlor zawierające, które VIENNE i STEINER

---

[1]) A. LADENBURG. Ber. d. deut. chem. Ges. X. 1130 i 1260.
[2]) OSKAR WIDMAN: Tamże XIII, 676.
[3]) PAUL FRIEDLÄNDER u. ROB. HENRIQUES: Tamże XIV 2802.

wyłącznie otrzymać mieli [1]); mogę tedy w zupełności potwierdzić odpowiednie podania znajdujące się w pracach WIDMANA [2]), EHRLICHA [3]) i HARZA [4]).

Otrzymaną na powyższej drodze metatoluidinę ogrzewano kilka godzin z nieco więcej niż obliczoną ilością kwasu mrówkowego, przy podniesionej chłodnicy. Przy destylowaniu produktu reakcyi, zaczyna przechodzić formtoluid już od 260° C., największa jednak część wrze w 278° C. (przy ciśnieniu barometrycznem 724 mm.); jednakowoż o dokładnym punkcie wrzenia tego związku mówić nie można, gdyż ulega ona przy każdej ponownej destylacyi częściowemu rozkładowi. Skoro termometr 290° C. wskazuje, przerywa się destylacyję.

Przy rozbiorach części, która przeszła od 285—290° C. znalazł Dr. MARYJAN OBRĘBSKI następujące liczby:

I. 0.1772 gr. substancyi dały 0,4632 gr. bezwodnika węglowego i 0.1143 gr. wody.

II. 0.2020 gr. substancyi dały 19,5 cm. sz. azotu, przy 20° C. i 717 mm. ciśnienia barometrycznego.

Znaleziono: Obliczono dla:


$CH_3 . C_6 H_4 . NH. COH$

	Znaleziono I.	Znaleziono II.	Obliczono
C	71,29%	—	71,11%
H	7,16 „	—	6,66 „
N	—	10,40%	10,37 „

---

[1]) VIENNE et STEINER: Bull. soc. chim. *35*,216 — Referat. Berichte XIV, 1403.

[2]) OSCAR WIDMAN: Bull. soc. chim. *35*,428 — Referat. Berichte XIV 2583.

[3]) A. EHRLICH: Ber. d. deut. chem. Ges. XV. 2009.

[4]) KURT HARZ: Über die aus Propylaldehyd und den drei isomeren Toluidinen entstehenden Chinolinabkömmlinge. Inaugural-Dissertation, München bei J. G. WEISS. 1885.

Formmetatoluid nie zestalił się nawet w temperaturze —18° C. Mięsza on się łatwo ze wszystkiemi częściej używanemi organicznemi rozpuszczalnikami.

Nitrowanie formmetatoluidu.

Pomimo licznych, w rozmaity sposób zmienianych prób, nie powiodło się niestety dotychczas wynaleźć odpowiedniej do celu prowadzącej metody nitrowania formtoluidu. Stosunkowo najlepszym jeszcze jest przebieg nitrowania silnie oziębionym kwasem azotowym, o ciężarze gatunkowym 1,50.

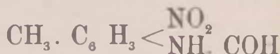
Ponieważ działanie chemiczne jest dość gwałtowne, a uwalnianie się ciepła bardzo znaczne, przeto należy formtoluid wprowadzać do kwasu azotowego powoli, kroplami, a ciecz nieustannie trzeba laseczką silnie kłócić. Kwas azotowy zabarwia się na fioletowo. Wytwór działania wlewa się następnie do wody lodem ochłodzonej, i pozostawia 24 godzin w spokoju. W ciągu tego czasu wydziela się na powierzchni cieczy fioletowa, ciągliwa żywica; z oddzielonej od niej, przez przesączenie, cieczy wydziela się małym nadmiarem wodnika sodowego powstały nitrozwiązek, w postaci długich, złoto-żółtych igieł. Po odsączeniu i osuszeniu na porowatej porcelanie, topnieją one w 130—132° C. Jednakowoż już przy trzeciem krystalizowaniu z wodnistego wyskoku wzniósł się punkt topienia na 137—138° C.; przez dalsze krystalizowanie nie można go już było podwyższyć. Pierwotna złoto-żółta barwa igieł ustąpiła przytem miejsca zielonawo-żółtemu odcieniowi.

Po osuszeniu związku tego w eksykatorze, poddałem go rozbiorowi, przyczem otrzymałem następujące liczby:

I. 0.1482 gr. związku dały 0.2994 gr. bezwodnika węglowego i 0.0807 gr. wody.

II. 0.0950 gr. związku dały 14.9 cm. sześć. azotu, przy 6° C. i 724 mm. ciśnienia barometrycznego.

Obliczono dla:

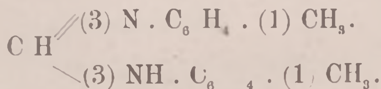
	$CH_3 . C_6 H_3 < ^{NO_2}_{NH_2}$	$CH_3 . C_6 H_3 < ^{NO_2}_{NH . COH}$
C	55,26 %	53,33 %
H	5,26 "	4,44 "
N	18,42 "	15,55 "

Znaleziono:

	I.	II.
C	55,09 %	—
H	6,06 "	—
N	—	18,19 %

Z rozbiorów tych wynika, że przy nitrowaniu formmetatoluidu następuje równocześnie zmydlenie grupy formylowej. Otrzymana nitrotoluidina jest najprawdopodobniej identyczną z opisaną przez F. Beilsteina i A. Kuhlberga [1]), którą ci ostatni przez nitrowanie acetmetatoluidu i następne zmydlenie otrzymali. Punkt topienia podają dla niej na 134° C.

Metenyldimetatolylamidin.



$$CH \begin{cases} (3)\ N . C_6 H_4 . (1)\ CH_3 . \\ (3)\ NH . C_6 H_4 . (1)\ CH_3 . \end{cases}$$

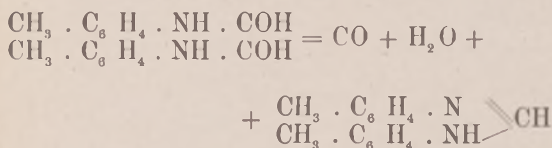
Związek ten wydziela się w małych ilościach z pozostałości destylacyjnych formmetatoluidu, mianowicie z części powyżej 290° C. wrzącej. W większych ilościach można go

---

[1]) F. Beilstein und A. Kuhlberg: Ann. Chem. Pharm. *158*, 348.

z łatwością otrzymać z formmetatoluidu, przez kilkogodzinne ogrzewanie do wrzenia. Najlepiej jest używać do tego długich probierek, zaopatrzonych w krótkie rurki za chłodniki służące. Probierki te należy pionowo na siatkach drucianych ustawiać, gdyż w innym razie tworząca się przy działaniu woda, spływając po ścianach probierek, sprawia pękanie tychże.

Przebieg działania wyraża następujące równanie:



$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 . NH . COH \\ CH_3 . C_6H_4 . NH . COH \end{matrix} = CO + H_2O +$$

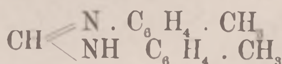
$$+ \begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 . N \\ CH_3 . C_6H_4 . NH \end{matrix} \!\!>\! CH$$

Gdy już wywiązywania się tlenku węgla zauważyć nie można, przerywa się dalsze ogrzewanie. Wytwór działania krzepnie przy ostygnięciu w twardą masę krystaliczną, którą, po oddzieleniu zawartych w niej jeszcze małych ilości olejów na porowatej porcelanie, oczyszcza się przez kilkakrotną krystalizacyję z wyskoku

I. 0.2195 gr. substancyi, osuszonej w eksykatorze, dały 0.6513 gr. bezwodnika węglowego i 0.1540 gr. wody.

II. 0.1303 gr. substancyi, osuszonej w eksykatorze, dały 14,2 cm. sześć. azotu, przy 6° C. i 709 mm. ciśnienia barometrycznego.

Znaleziono: Obliczono dla:



$$CH \begin{matrix} \nearrow N . C_6H_4 . CH_3 \\ \searrow NH \ C_6H_4 . CH_3 \end{matrix}$$

	I.	II.	Obliczono
C	80,92%	—	80,35%
H	7,79 „	—	7,15 „
N	—	12,37	12,50 „

Metenylmetaditolylamidin krystalizuje się w igłach lub w blaszkach, topniejących w 123° C.

We wrzącym wyskoku jest on dość łatwo rozpuszczalny, wykrystalizowuje się jednak zupełnie przy ostygnięciu rozczynów.

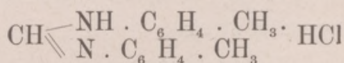
W benzolu, eterze, chloroformie i dwusiarczku węgla rozpuszcza się już na zimno wcale łatwo — równie łatwo rozpuszcza się we wrzącym eterze naftowym.

We wodzie jest on zupełnie nierozpuszczalny.

Chlorowodan $C_{15}H_{16}N_2 . HCl$. Krystalizuje się w śnieżno białych, lśniących, rozgałęzionych igiełkach, gdy do wrzącego wyskokowego rozczynu amidinu dodaje się zgęszczonego kwasu solnego. Jest bardzo trudno rozpuszczalny we wrzącej wodzie i w benzolu, łatwiej rozpuszcza się we wrzącym wyskoku, bardzo łatwo w chloroformie. Topnieje i równocześnie czernieje przy 214° C.

0.1640 gr. substancyi, osuszonej w eksykatorze, dały 0.0901 gr. chlorku srebrowego.

Znaleziono: Obliczono dla:

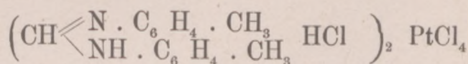


	Znaleziono:	Obliczono dla:
Chloru	13,59%	13,62%

Sol podwójna platynowa $(C_{15}H_{16}N_2 . HCl)_2 PtCl_4$. Powstaje jako żółty krystaliczny osad przy dodaniu chlorku platynowego do wodnego rozczynu chlorowodanu zasady. Lepiej skrystalizowaną otrzymać można pracując wyskokowemi rozczynami.

0.1202 gr. tej soli, osuszonej w eksykatorze, pozostawiły przy wyżarzeniu 0.0272 gr. platyny.

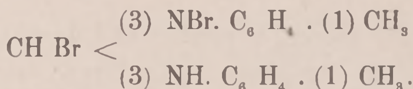
Znaleziono: Obliczono dla:



	Znaleziono:	Obliczono dla:
Platyny	22,62	22,63%

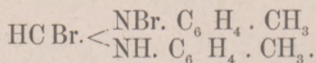
Pikrynian krystalizuje się w żółtych igłach.

Dibrommetenyldimetatolylamidin.



Jeśli do metenylditolylamidinu rozpuszczonego w dwusiarczku węgla dodamy takiż sam rozczyn bromu, to wydzieli się natychmiast biały, szlamowaty osad produktu przyłączenia bromu. Skoro już metenylditolylamidin więcej bromu nie pochłania, co łatwo rozpoznać można po czerwonem barwieniu się rozczynów, jakoteż po silnym, kłójącym zapachu bromu, zbiera się osad na sączku, przemywa dwusiarczkiem węgla i suszy na porcelanie lub bibule. Z wrzącego lodowego kwasu octowego krystalizuje się związek ten w żywo lśniących, białych blaszkach, które po osuszeniu w eksykatorze dały przy rozbiorze następujące liczby:

0.1777 gr. związku dały (podług Cariusa) 0,1749 gr. bromku srebrowego.

	Znaleziono:	Obliczono dla:
		
Bromu	41,88%	41,66%

Dibrommetenylditolylamidin nie posiada wyraźnego punktu topienia. Już w 150° C. zaczyna czernieć, a rozkłada się w 262° C.

W benzolu jest on nierozpuszczalny. Bardzo trudno rozpuszcza się we wrzącym chloroformie, nieco łatwicj we wrzącym kwasie octowym lodowym.

Opisany metenyldi-meta-tolylamidin jest trzecim i ostatnim z przewidzianych przez teoryję metenylditolylamidinów. Znany oddawna metenyldi-orto-tolylamidin otrzymał LADENBURG z formortotoluidu. Później otrzymał go także ALFRED SENIER [1]) przy destylacyi w vacuum tioform-o-toluidu.

Ten ostatni badacz otrzymał także na tej samej drodze z tioform-p-toluidu, metenyldi-para-tolylamidin [2]).

Monachium, w czerwcu 1887 r.
Laboratoryjum Akademii Umiejętności.

---

[1]) ALFRED SENIER: Berichte d. deut. chem. Ges. XVII 2294.
[2]) ALFRED SENIER : loc. cit. 2296.

